

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-053407

(43)Date of publication of application : 07.03.1991

(51)Int.Cl.

H01B 3/12

C04B 35/46

(21)Application number : 01-187892

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 20.07.1989

(72)Inventor : KURAHASHI WATARU  
KURAMITSU HIDENORI  
INO TAKESHI  
KUSAKABE KENJI

#### (54) DIELECTRIC PORCELAIN COMPOSITE

**(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To increase dielectric constant, insulation resistance and dielectric breakdown voltage while improving satisfactoriness Q and reducing temperature coefficient by making a specific composite to contain V2O5 as a secondary component.

**CONSTITUTION:** A composite having the range of a molar ratio, in which x to z are surrounded by the respective points a to d shown in the table 1 as a main component when the general formula is expressed as  $x\text{SrO}-y\text{CaO}-z\text{TiO}_2$  (provided that  $x+y+z=1.000$ ) is made to contain V2O5 0.1 to 5.0wt.% as an auxiliary component. Thereby, a dielectric porcelain has a high dielectric constant, insulation resistance and insulation breakdown voltage, being excellent in goodness Q, having a small temperature coefficient while lowering a baking temperature by adding oxides of manganese, chrome, iron, nickel, cobalt and silicon, can be obtained.

|           | $\bar{x}$ | $\bar{y}$ | $\bar{z}$ |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $\bar{x}$ | 0.27      | 0.31      | 0.52      |
| $\bar{y}$ | 0.31      | 0.20      | 0.45      |
| $\bar{z}$ | 0.23      | 0.16      | 0.31      |
| $\bar{d}$ | 0.29      | 0.17      | 0.54      |

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2000 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-53407

⑬ Int.Cl.<sup>3</sup>

H 01 B 3/12  
C 04 B 35/46

識別記号

3 0 4

庁内整理番号

9059-5G  
7412-4G

⑭ 公開 平成3年(1991)3月7日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 誘電体磁器組成物

⑯ 特 願 平1-187892

⑰ 出 願 平1(1989)7月20日

⑱ 発 明 者 倉 橋 渡 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
⑱ 発 明 者 倉 光 秀 紀 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
⑱ 発 明 者 飯 野 猛 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
⑱ 発 明 者 日 下 部 健 治 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
⑲ 出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地  
⑲ 代 理 人 弁理士 栗 野 重 孝 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

誘電体磁器組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式

$x\text{SrO} - y\text{CaO} - z\text{TiO}_2$ と表わした時  
(ただし、 $x + y + z = 1.00$ )、 $x$ 、 $y$ 、 $z$   
が以下に表わす各点 a、b、c、d で囲まれる  
モル比の範囲を主成分とする組成物に対し、副  
成分として  $\text{V}_2\text{O}_5$  0.1~5.0 重量% を含有す  
ることを特徴とする誘電体磁器組成物。

|   | x    | y    | z    |
|---|------|------|------|
| a | 0.27 | 0.21 | 0.52 |
| b | 0.31 | 0.20 | 0.49 |
| c | 0.33 | 0.16 | 0.51 |
| d | 0.29 | 0.17 | 0.54 |

(2) マンガン、クロム、鉄、ニッケル、コバル  
ト及びケイ素の酸化物からなる群の中から選  
ばれた少なくとも一種を、それぞれ  $\text{MnO}_2$ 、  
 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CoO}$  及び  $\text{SiO}_2$

に換算して、主成分の 0.05~1.00 重量%  
添加含有したことを特徴とする特許請求の範囲  
第1項記載の誘電体磁器組成物。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は誘電率、絶縁抵抗及び絶縁破壊電圧が  
高く、良好度 Q にすぐれ、かつ温度係数の小さい  
誘電体磁器組成物に関するものである。

従来の技術

従来から誘電体磁器組成物として下記のような  
系が知られている。

- ・  $\text{La}_2\text{O}_3 - 2\text{TiO}_2 - \text{CaTiO}_3 - 2\text{MgO} - \text{TiO}_2$  系
  - ・  $\text{TiO}_2 - \text{BaTiO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$  系
  - ・  $\text{BaTiO}_3$  系
  - ・  $\text{SrTiO}_3$  系
  - ・  $\text{CaTiO}_3$  系
  - ・  $\text{MgTiO}_3$  系
  - ・  $\text{SrTiO}_3 - \text{CaTiO}_3$  系
- 発明が解決しようとする課題

しかし、これらの一つの組成物が高い誘電率、小さい温度係数、及びすぐれた良好度Qの全てを満足することは不可能である。

さらに、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ を含んでいるものは、積層セラミックコンデンサの内部電極として、Pdを用いることができないという課題があった。

本発明は誘電率、絶縁抵抗及び絶縁破壊電圧が高く、良好度Qにすぐれ、かつ温度係数の小さい誘電体磁器を得ることを目的とするものである。

課題を解決するための手段

この課題を解決するために本発明の誘電体磁器組成物は、一般式 $x\text{SrO}-y\text{CaO}-z\text{TiO}_2$ と変化した時(ただし、 $x+y+z=1.00$ )、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ が以下に表わす各点a、b、c、dで囲まれるモル比の範囲を主成分とする組成物に対し、副成分として $\text{V}_2\text{O}_5$ 0.1~5.0重量%を含有することを特徴とするものである。

(以下 余 白)

係数が-(マイナス)側に大きくなり、実用的でなくなる。さらに、本発明は上記主成分と副成分に対し、マンガン、クロム、鉄、ニッケル、コバルト及びケイ素の酸化物からなる群の中から選ばれた少なくとも1種類を、それぞれ $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CoO}$ 、及び $\text{SiO}_2$ に換算して、上記主成分の0.05~1.00重量%添加せしめた構成とすることができる。これらの添加物は、磁器の焼結性を向上させる効果を有しているが、その添加量が0.05重量%未満では添加効果はなく、一方1.00重量%を超えると誘電率が低下する。

作用

本発明の誘電体磁器組成物により、誘電率、絶縁抵抗及び絶縁破壊電圧が高く、良好度Qにすぐれ、かつ温度係数の小さい誘電体磁器組成物を得ることができる。

実施例

以下、本発明を具体的実施例により説明する。

(実施例1)

|   | x    | y    | z    |
|---|------|------|------|
| a | 0.27 | 0.21 | 0.52 |
| b | 0.31 | 0.20 | 0.49 |
| c | 0.33 | 0.16 | 0.51 |
| d | 0.29 | 0.17 | 0.54 |

第1図は本発明にかかる組成物の主成分の組成範囲を示す三角図であり、主成分の組成範囲を限定した理由を図を参照しながら説明する。すなわち、A領域とC領域では温度係数が-(マイナス)側に大きくなり過ぎて、実用的でなくなる。また、B領域とD領域では焼結困難となり、誘電率、良好度Q、絶縁抵抗が低下する。

また、第2図(a)~(e)は第1図に示す主成分に対し、副成分としての $\text{V}_2\text{O}_5$ 含有の効果を示すグラフであり、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 含有範囲を限定した理由をグラフを参照しながら説明する。第2図(a)~(e)に示すように $\text{V}_2\text{O}_5$ を含有することにより、絶縁破壊電圧が増大する効果を有し、その含有量が主成分に対し0.1重量%未満では含有効果がなく、一方5.0重量%を超えると良好度Qが低下し、温度

出発原料には化学的に高純度の $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 及び $\text{V}_2\text{O}_5$ 粉末を下記の第1表に示す組成になるように秤量し、めのうボールを備えたゴム内張りしたボールミルに純水とともに入れ、20時間、湿式混合した。次いで、この混合物を脱水乾燥後、1100℃で2時間焼成した。次に、粗粉砕後、再度、めのうボールを備えたゴム内張りしたボールミルに純水とともに入れ、20時間、湿式粉砕を行った。次いで、この粉砕物を脱水乾燥した後、粉末にバインダーとして濃度5%のポリビニルアルコール水溶液を9重量%添加して均質とした後、32メッシュのふるいを通して整粒した。次に、整粒粉体を金型と油圧プレスを用いて成形圧力1 t o n / c m<sup>2</sup>で直径15 mm、厚み0.4 mmに成形し、成形物を $\text{ZrO}_2$ 粉を敷いた高純度のアルミナ匣鉢中に入れ、空気中において下記の第1表に示す温度で2時間焼成し、第1表に示す配合組成の誘電体磁器を得た。

これらの試料の電気特性は、試料の両面に銀電極

を焼き付け、誘電率、良好度Q、温度係数はYHP社製デジタルLCRメータモデル4275Aを使用し、測定温度20℃、測定電圧1.0V<sub>rms</sub>、測定周波数1MHzによる測定で求めた。なお、温度係数は20℃における容量値を基準とし、次式より求めた。

$$\text{温度係数} = (C_{25}^{\circ}\text{C} - C_{20}^{\circ}\text{C}) / (C_{20}^{\circ}\text{C} \times 65) \times 10^6 (\text{ppm}/^{\circ}\text{C})$$

また、絶縁抵抗はYHP社製HRメータモデル4329Aを使用し、測定電圧D.C.50V、測定時間1分間による測定で求めた。さらに、絶縁破壊電圧は菊水電子工業(株)高電圧電源PHS35K-3形を使用し、昇圧速度50V/secにより求めた絶縁破壊電圧を素子厚みで除算し、単位長さ当たりの絶縁破壊電圧値とした。試験条件及び結果を第1表に併せて示す。

(以下 余 白)

#### (実施例2)

出発原料には化学的に高純度の $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CoO}$ 及び $\text{SiO}_2$ 粉末を下記の第2表に示す組成になるように秤量し、それ以降は実施例1の場合と同様に処理して第2表に示す配合組成の誘電体磁器を得た。

これらの試料の試験方法は実施例1と同一であり、試験条件及び結果を第2表に併せて示す。

(以下 余 白)

| 試料番号 | 主成分(モル) |       |       | 主成分に対する成分量(重量%) | 焼成温度(℃) | 電気特性 |      |             |                      |
|------|---------|-------|-------|-----------------|---------|------|------|-------------|----------------------|
|      | x       | y     | z     |                 |         | 誘電率  | 良好度Q | 温度係数(ppm/℃) | 絶縁抵抗(Ω)              |
| 1    | 0.271   | 0.229 | 0.500 | 1.00            | 1380    | 207  | 2000 | N970        | $3.0 \times 10^{12}$ |
| 2    | 0.273   | 0.151 | 0.576 | 1.00            | 1380    | 165  | 1300 | N1062       | $8.0 \times 10^{11}$ |
| 3    | 0.230   | 0.171 | 0.599 | 1.00            | 1380    | 172  | 1400 | N1168       | $3.0 \times 10^{11}$ |
| 4    | 0.230   | 0.234 | 0.536 | 1.00            | 1380    | 225  | 3300 | N1369       | $7.0 \times 10^{11}$ |
| 5    | 0.230   | 0.190 | 0.580 | 5.00            | 1380    | 193  | 3700 | N1070       | $8.0 \times 10^{11}$ |
| 6    | 0.300   | 0.180 | 0.520 | 1.00            | 1380    | 210  | 5400 | N691        | $1.1 \times 10^{11}$ |
| 7    | 0.310   | 0.188 | 0.502 | 1.00            | 1380    | 205  | 5200 | N1136       | $1.0 \times 10^{11}$ |
| 8    | 0.300   | 0.180 | 0.520 | 1.00            | 1380    | 205  | 4800 | N942        | $1.0 \times 10^{11}$ |
| 9    | 0.239   | 0.166 | 0.595 | 1.00            | 1380    | 211  | 2700 | N1305       | $5.0 \times 10^{11}$ |
| 10   | 0.310   | 0.190 | 0.500 | 1.00            | 1380    | 180  | 2200 | N1300       | $2.0 \times 10^{11}$ |
| 11   | 0.319   | 0.187 | 0.500 | 1.00            | 1380    | 130  | 1800 | N1150       | $1.0 \times 10^{11}$ |
| 12   | 0.225   | 0.161 | 0.614 | 1.00            | 1380    | 180  | 2000 | N1200       | $3.0 \times 10^{11}$ |

| 試料番号 | 主成分(モル) |       |       | 主成分に対する成分量(重量%) | 焼成温度(℃) | 電気特性 |      |             |                      |
|------|---------|-------|-------|-----------------|---------|------|------|-------------|----------------------|
|      | x       | y     | z     |                 |         | 誘電率  | 良好度Q | 温度係数(ppm/℃) | 絶縁抵抗(Ω)              |
| 13   | 0.200   | 0.190 | 0.610 | 1.00            | 1370    | 213  | 5800 | N680        | $1.0 \times 10^{11}$ |
| 14   | 0.200   | 0.190 | 0.610 | 1.00            | 1370    | 208  | 5600 | N690        | $1.5 \times 10^{11}$ |
| 15   | 0.200   | 0.190 | 0.610 | 1.00            | 1360    | 204  | 5900 | N680        | $1.5 \times 10^{11}$ |
| 16   | 0.200   | 0.190 | 0.610 | 1.00            | 1360    | 193  | 5100 | N766        | $2.0 \times 10^{11}$ |
| 17   | 0.200   | 0.190 | 0.610 | 1.00            | 1340    | 187  | 5900 | N817        | $1.5 \times 10^{11}$ |
| 18   | 0.200   | 0.190 | 0.610 | 1.00            | 1340    | 166  | 5900 | N838        | $2.0 \times 10^{11}$ |
| 19   | 0.200   | 0.190 | 0.610 | 1.00            | 1320    | 151  | 5200 | N865        | $2.0 \times 10^{11}$ |
| 20   | 0.200   | 0.190 | 0.610 | 1.00            | 1320    | 210  | 5200 | N715        | $2.0 \times 10^{11}$ |

なお、これらの実施例における誘電体磁器組成物の製造方法では、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ を使用したか、この方法に限定されるものではなく、所望の組成比になるように、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{CaTiO}_3$ などの化合物を使用し製造しても実施例と同程度の特性を得ることができる。

また、実施例2において、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CoO}$ 及び $\text{SiO}_2$ を使用し製造したが、この方法に限定されるものではなく、 $\text{Mn}(\text{CO}_3)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ などの炭酸塩、水酸化物を使用して製造しても実施例と同程度の特性を得ることができる。

#### 発明の効果

以上のように本発明によれば、誘電率、絶縁抵抗及び絶縁破壊電圧が高く、良好度Qにすぐれ、かつ温度係数の小さい誘電体磁器を得ることができる。

また、マンガン、クロム、鉄、ニッケル、コバルト及びケイ素の酸化物の添加により、焼成温度

を低下させることができる。

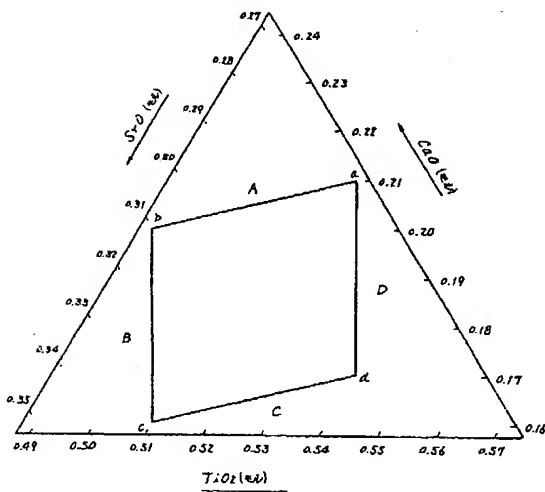
さらに、得られた誘電体磁器は高誘電率であるため、素体をきわめて小形にすることができ、回路の微小化に有効であり、特に薄板状にして積層セラミックコンデンサ、ハイブリッド微小回路などの用途に適している。

#### 4. 図面の簡単な説明

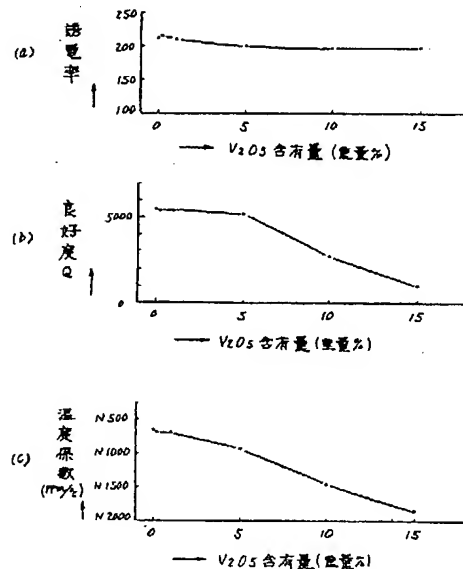
第1図は本発明にかかる主成分の組成範囲を説明する三元図、第2図(a)~(c)は本発明にかかる主成分の一般式を $x\text{SrO}-y\text{CaO}-z\text{TiO}_2$ と表わした時、 $x=0.30$ 、 $y=0.19$ 、 $z=0.51$ とし、副成分 $\text{V}_2\text{O}_5$ の含有量を15重量%まで変化させた時の特性の変化を示すグラフである。

代理人の氏名 井理士 栗野直孝 ほか1名

第 1 図



第 2 図



第 2 圖

